

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Akira KUMAGAI et al.)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: March 25, 2004)	Confirmation No.: Unassigned
)	
For: FILM-FORMING METHOD FOR)	
FORMING METAL OXIDE ON)	
SUBSTRATE SURFACE)	
)	
)	

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-085145


Filed: March 26, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: March 25, 2004

By: 
William C. Rowland
Registration No. 30,888

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

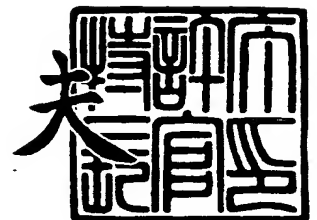
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 1 4 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 5 1 4 5]

出 願 人 アネルバ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 0 5 5 2



【書類名】 特許願

【整理番号】 4166P2003

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 27/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

 【氏名】 熊谷 晃

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内

 【氏名】 張 宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000227294

 【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100059281

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴木 正次

 【電話番号】 03-3353-3407

 【連絡先】 F A X 0 3 - 3 3 5 9 - 8 3 4 0

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108947

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 涌井 謙一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100117086

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山本 典弘

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100124383**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鈴木 一永**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 011589**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0300775**【プルーフの要否】** 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物を基板表面上に形成する成膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空容器内に金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとを導入し、これらを反応させて前記真空容器内に配置されている基板表面上に金属酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 真空容器内に金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとを両者が当該真空容器内においてはじめて接触するように導入し、当該真空容器内で両者を反応させ、当該真空容器内に配置されている基板表面上に金属酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法。

【請求項 3】 真空容器内に配置された基板と、当該基板に対向するように配置された複数の噴出し孔との間の真空容器内に形成される成膜処理空間に、金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとをそれぞれ前記複数の噴出し孔から導入し、これらを前記成膜処理空間で反応させて前記基板表面上に金属酸化膜を形成することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の成膜方法。

【請求項 4】 金属元素を含む有機原料ガスが、金属元素として、ルテニウム、ハフニウム、チタン、タンタル、ジルコニウム、アルミニウムのいずれかを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は半導体装置の成膜方法に関するもので、更に詳細には、シリコン基板等の半導体基板の表面に金属酸化膜を形成する半導体装置の成膜方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

HfO_2 はその誘電率の高さから注目されている金属酸化物の 1 つである。 HfO_2 のような高誘電率容量絶縁膜の形成方法として、化学気相成長法（以下 CVD 法という）が優れたステップカバレッジ特性を有する薄膜形成可能であるた

め、多くの研究がなされている。

【0003】

例えば、特開平11-163282号公報では、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ）等の超LSIの半導体装置の製造方法において、アモルファスシリコン上に租面ポリシリコンを成膜した下部電極表面上へ薄膜のW（タングステン）膜をCVD法により選択的に形成した後、有機原料（有機タンタルガス）と酸化ガスで化学気相反応を起こして容量絶縁膜を形成する工程と、この容量絶縁膜を緻密化処理する工程と、前記容量絶縁膜上に金属元素からなる上部電極を形成する工程とによって前記半導体装置の容量素子部を形成する方法が提案されている。

【0004】

この発明では、容量絶縁膜として、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化ハフニウム又は酸化イットリウムからなる高誘電体膜が使用されている。

【0005】

また、上記の容量絶縁膜の緻密化処理として、酸素（ O_2 ）ガス、亜酸化窒素（ N_2O ）ガス、あるいは水分（ H_2O ）を含んだ酸素ガス、またはこれら数種類の混合ガスを用いたプラズマ処理が提案されている。

【0006】

また、特許第2764472号公報では、半導体基板の表面に金属酸化膜からなる誘電体膜を形成する半導体の成膜方法として、有機タンタルを含むソースガスと水素ラジカルを反応させて上記基板表面にタンタルを均一に堆積させる工程と、上記タンタルに酸素ラジカルを反応させて酸化させる工程とを繰り返し行うことによって、積層状の酸化タンタル膜の誘電体膜を形成する方法が提案されている。この発明において、上記誘電体膜は積層状の酸化タンタル膜であれば任意のものでよく、例えば、酸化タンタル膜と、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ハフニウム及び酸化イットリウム等の高誘電率の金属酸化膜の一部又は全部とを交互に積層した積層膜とすることができるとされている。

【0007】

【特許文献 1】

特開平 11-163282 号公報

【0008】**【特許文献 2】**

特許第 2764472 号公報

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、上記のように金属酸化膜からなる、例えば、高誘電率容量絶縁膜の形成方法として、CVD法を採用した場合、有機系の液体原料を気化させてこれをCVD法の原料ガスとして使用するため、原料ガスに含まれているメチル基・エチル基等の炭化水素基からのカーボン（C）が中間生成物として取り込まれ易くなる。また、酸化ガスと原料ガスとを、直接、混合して連続的に堆積するCVD法では、気相中で反応した成分が堆積するため、化学量論（ストイキオメトリー）からずれた酸素不足な薄膜が形成され易く、その結果、誘電率等の電気的特性を劣化させてしまう問題が生じていた。

【0010】

従って、上記の特開平 11-163282 号公報に記載されている発明で金属酸化膜の高誘電率容量絶縁膜を形成する場合、酸素ガスによる酸化反応を伴う成膜工程とは別に、電気特性や緻密化等の膜質の改善を目的とした酸化ガスによるプラズマ処理の工程を成膜工程の後工程として行う必要が生じていた。

【0011】

また、特許第 2764472 号公報に記載されている発明の方法でも、金属酸化膜をCVD法で成膜するのに、酸化反応を伴う成膜工程を最初から行わずに、酸化の工程を成膜工程と分けてその後に行う方法が採られていた。

【0012】

つまり、十分な酸素原子の供給により膜中からCOまたはCO₂ガスとして抜き取り、カーボン汚染の少ない化学量論的組成をもった金属酸化膜をCVD法で作成するためには、上記のような成膜工程とは別の後工程が必要とされていた。

【0013】



この発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、金属酸化膜からなる、例えば、高誘電率容量絶縁膜の形成方法としてCVD法を採用する場合であっても、カーボン(C)等の未反応中間生成物が膜中に取り込まれにくく、化学量論(ストイキオメトリ)に近い組成を有する金属酸化物を、成膜工程の後工程として酸化工程などを行うことなしに、一回の成膜工程で作成することができ、しかも膜質的に結晶サイズが揃うと共に、微結晶化し、成膜後の表面が平坦な薄膜を形成できる、主に半導体装置の成膜方法を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、この発明が提案する成膜方法は、真空容器内に金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとを導入し、これらを反応させて前記真空容器内に配置されている基板表面上に金属酸化膜を形成することを特徴とするものである。

【0015】


また、この発明が提案する他の成膜方法は、真空容器内に金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとを両者が当該真空容器内においてはじめて接触するように導入し、当該真空容器内で両者を反応させ、当該真空容器内に配置されている基板表面上に金属酸化膜を形成することを特徴とするものである。

【0016】

前記いずれの本発明の成膜方法においても、真空容器内に配置された基板と、当該基板に対向するように配置された複数の噴出し孔との間の真空容器内に形成される成膜処理空間に、金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとをそれぞれ前記複数の噴出し孔から導入し、これらを前記成膜処理空間で反応させて前記基板表面上に金属酸化膜を形成するようにできる。

【0017】

ようするに、本発明が提案する成膜方法は、真空容器内の基板表面上に形成される成膜処理空間、より具体的には、真空容器内に配置された基板と当該基板に対向するように配置された複数の噴出し孔との間の真空容器内に形成される成膜処理空間に、金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとをそれぞれ直接導入



し、この成膜処理空間内で両者を反応させて、当該成膜処理空間に配置されている基板の表面に金属酸化膜を形成するものである。ここで、成膜処理空間に金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとをそれぞれ直接導入するとは、成膜処理空間内で両者がはじめて接触するように導入すること、すなわち、成膜処理空間内に金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとが導入される前に両者が接触することがなく、前記成膜処理空間内で両者がはじめて接触するように導入することをいう。

【0018】

前記において、金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとをそれぞれ複数の噴出し孔から成膜処理空間に導入する形態としては、以下のようなものを採用できる。

【0019】

例えば、基板と対向して配置される導電性の隔壁板によって真空容器内がプラズマ生成空間と成膜処理空間とに分離され、プラズマ生成空間と成膜処理空間とが、前記隔壁板に形成されている複数の貫通孔のみを介してつながっている構造の薄膜形成装置を用い、酸素ラジカルは、複数の噴出し孔に相当する前記複数の貫通孔を介して成膜処理空間に導入する構成を採用することができる。

【0020】

一方、金属元素を含む有機原料ガスは、例えば、前記の隔壁板内に形成されていて、プラズマ生成空間からは隔離され、成膜処理空間と複数の拡散孔を介して通じている隔壁板内の内部空間に導入し、複数の噴出し孔に相当する前記複数の拡散孔を介して成膜処理空間に導入する構成を採用することができる。

【0021】

なお、金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとを、複数の噴出し孔から成膜処理空間に導入する際に、金属元素を含む有機原料ガスも、酸素ラジカルも、それぞれ、基板表面の全領域に向けて、均一に噴出されるようにすることが望ましい。このようにすれば、基板表面上に形成される金属酸化膜の結晶サイズを基板表面の全領域においてそろえ、微結晶化した成膜後の表面が平坦な薄膜を形成する上で有利だからである。

【0022】

前記の例でいえば、酸素ラジカルを噴出する複数の貫通孔は、隔壁板と対向する基板表面の全領域に対して前述のように酸素ラジカルが均一に噴出されるように隔壁板に形成し、金属元素を含む有機原料ガスを噴出する複数の拡散孔も隔壁板と対向する基板表面の全領域に対して前述のように有機原料ガスが均一に噴出されるように隔壁板に形成しておくことが望ましい。また、隔壁板の大きさは、基板と同等若しくは、それ以上のものが好ましい。

【0023】

以上説明した本発明の成膜方法において、金属元素を含む有機原料ガスとしては、ルテニウム、ハフニウム、チタン、タンタル、ジルコニウム、アルミニウムのいずれかを金属元素として含むものを使用することができる。

【0024】

以上説明した本発明の成膜方法によれば、金属酸化膜からなる、例えば、高誘電率容量絶縁膜の形成方法としてCVD法を採用する場合であっても、カーボン(C)等の未反応中間生成物が膜中に取り込まれにくく、化学量論(ストイキオメトリ)に近い組成を有する金属酸化物を、成膜工程の後工程として緻密化等の膜質等の改善工程や酸化工程を行うことなしに、一回の成膜工程で作成することが可能になる。しかも、本発明の成膜方法によれば、膜質的に結晶サイズが揃うと共に、微結晶化し、成膜後の表面が平坦な薄膜を形成できる。

【0025】**【発明の実施の形態】**

図1は本発明の成膜方法に使用される薄膜形成装置の真空容器内部を表すものである。

【0026】

図1図示のように、真空容器12の内部は、隔壁板14によってプラズマ生成空間15と成膜処理空間16とに分離されている。プラズマ生成空間15と成膜処理空間16とは、隔壁板14に形成されている複数の貫通孔25を介してのみつながっている。

【0027】

真空容器 12 は、図 1 図示の実施形態では、その組み立て性を良好にする観点から、プラズマ生成空間 15 を形成する上容器 12a と、成膜処理空間 16 を形成する下容器 12b とから構成されている。上容器 12a と下容器 12b とを組み合わせて真空容器 12 を作るとき、両者の間の位置に隔壁板 14 が設けられる。隔壁板 14 と上容器 12a とによってプラズマ生成空間 15 が形成され、隔壁板 14 と下容器 12b とによって成膜処理空間 16 が形成される。

【0028】

導電性部材で作られた隔壁板 14 は、所望の厚みを有し、かつ全体的に平板状の形態で、真空容器 12 の水平断面形状に類似した平面形状を有する。例えば、真空容器 12 の水平断面形状が矩形であれば、これに類似した矩形の水平断面形状を有している。隔壁板 14 はその周縁部が導電性部材 22 の下側面に押さえつけられて密閉状態を形成するように配置されている。隔壁板 14 は、導電性部材 22 を介して接地電位 41 となっている。

【0029】


板状の電極 20 は、その周縁部の側面が上容器 12a との間に介設される絶縁部材 21a、21b の中の上側の絶縁部材 21a に、その周縁部の下端面が下側の絶縁部材 21b にそれぞれ接触するようにして取り付けられている。電極 20 には複数の孔 20a が形成されている。

【0030】

上容器 12a の天井部には、電極 20 に接続された電力導入棒 31 が設けられている。電力導入棒 31 によって電極 20 に放電用高周波電力が給電される。こうして電極 20 は高周波電極として機能する。電力導入棒 31 は絶縁物 29 で覆われており、他の部分との絶縁が図られている。

【0031】

薄膜形成装置の真空容器 12 のプラズマ生成空間 15 に酸素ガスを導入して酸素プラズマとともに酸素ラジカルを発生させ、隔壁板 14 の複数の貫通孔 25 を通して成膜処理空間 16 に導入する。この一方、成膜処理空間 16 に有機原料ガスを直接導入し、成膜処理空間 16 において、前記のように導入されてきた酸素ラジカルと、有機原料ガスとを反応させることにより基板 11 上に薄膜を形成



するものである。

【0032】

隔壁板 14 内には、プラズマ生成空間 15 と隔離され、成膜処理空間 16 と拡散孔 26 を介して通じている内部空間 24 が形成されている。有機原料ガスは、隔壁板 14 内の内部空間 24 に供給され、拡散孔 26 を介して成膜処理空間 16 内へ直接導入されることになる。

【0033】

この薄膜形成装置には、有機原料ガスを使用し、かつ、その凝固や分解を防ぐため、有機原料ガスが導入される隔壁板 14 内部の温度を有機原料ガスの凝縮点以上の適切な温度に保つことができる機構が設けられている。具体的には、隔壁板 14 内のプラズマ生成空間 15 側に、内部空間 24 と隔絶された第二の内部空間を形成し、この第二の内部空間内を流動する熱交換材を導入（又は排出）する熱交換材導入口（又は熱交換材排出口）6、7 が隔壁板 14 に設けられている。熱交換材としては、水、空気、油等の気体又は液体状の流動性のあるものを使用することができる。

【0034】

上記のように構成された薄膜形成装置による本発明に係る成膜方法を説明する。

【0035】

図示しない搬送ロボットによってシリコン基板 11 が真空容器 12 の内部に搬入され、基板保持機構 17 の上に配置される。この際、シリコン基板 11 は、隔壁板 14 に実質的に平行であって、薄膜形成されるその成膜面（図 1 中、上側面）が隔壁板 14 の下面に対向するように配置される。

【0036】

真空容器 12 の内部は、排気機構 13 によって排気され、減圧されて所定の真空状態に保持される。次に、酸素ガス導入パイプ 23a を通して酸素ガスが真空容器 12 のプラズマ生成空間 15 に導入される。

【0037】

一方、金属元素を含む有機原料ガスである、例えば、ハフニウム-*t*-ブトキ

シド（分子式 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ ）が有機原料ガス導入パイプ 28 を通して隔壁板 14 の内部空間 24 に導入される。ハフニウム-tert-ブトキシドは、常温では液体であるため、不図示の気化器で気化させた後（この気化器で気化させた後の状態の有機原料を本明細書において「有機原料ガス」という）、凝縮を防ぐため、凝縮点以上に保温された有機原料ガス用配管（不図示）を有機原料ガス導入パイプ 28 に接続することにより隔壁板 14 の内部空間 24 に導入される。隔壁板 14 や不図示の有機原料ガス用配管は、この実施形態では、ハフニウム-tert-ブトキシドの凝縮点より高い温度にあらかじめ保温されている。ここで、通常、有機原料ガスは、アルゴンガス等をキャリアガスとして混合し、真空容器 12 へ導入される。このように有機原料ガスとなったハフニウム-tert-ブトキシドは、キャリアガスであるアルゴンガスと共に、最初に内部空間 24 に導入され、拡散孔 26 を通って成膜処理空間 16 にプラズマに接することなく直接導入できる。成膜処理空間 16 に設けられた基板保持機構 17 は、ヒータ 18 に通電が行われているため、予め所定温度に保持されている。

【0038】

上記の状態、電極 20 に対して電力導入棒 31 を介して高周波電力が供給される。この高周波電力によって放電が生じ、プラズマ生成空間 15 内において、電極 20 の周囲に酸素プラズマ 19 が生成される。酸素プラズマ 19 を生成することで、中性の励起種である酸素ラジカル（励起活性種）が生成され、これが貫通孔 25 を通過して成膜処理空間 16 に導入され、その一方、有機原料ガスが隔壁板 14 の内部空間 24、拡散孔 26 を通って成膜処理空間 16 に導入される。その結果、成膜処理空間 16 内で当該酸素ラジカルと有機原料ガスとが初めて接触し、化学反応を起こし、シリコン基板 11 の表面に酸化ハフニウム（ HfO_2 ）が堆積し、薄膜が形成される。

【0039】

ハフニウム-tert-ブトキシドの成膜条件は以下の通りである。

【0040】

- | | |
|---------------|--------|
| (1) 基板 | シリコン基板 |
| (2) 高周波電力 (W) | 150 |

(3) プラズマ生成空間に導入される酸素

ガスの流量 (リットル/秒) 8.0×10^{-3} (500 sccm)

(4) キャリアガスの流量 (リットル/秒)

アルゴンガス 8.0×10^{-4} (50 sccm)

(5) プラズマ生成空間の圧力 (Pa) 93

(6) 成膜処理空間の圧力 (Pa) 50

(7) 基板間距離 (mm) 40

(8) シリコン基板の温度 (°C) 370

(9) 隔壁板の温度 (°C) 90

(10) 有機原料ガスの温度 (°C) 45~60

【0041】

なお、本発明に係る成膜方法の効果を確認するために比較用のサンプルとして上記成膜条件のプラズマ生成空間に導入される酸素ガスの流量を同一の 8.0×10^{-3} (リットル/秒) (500 sccm) にし、高周波電力の印加を停止する以外の他の条件は同一にして酸化ハフニウム (HfO_2) の成膜を行った。

【0042】

まず、本発明に係る上記成膜条件で作成した酸化ハフニウム膜 (HfO_2) について、膜中に未反応生成物として残留している水素や炭素の低不純物濃度を SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy 二次イオン質量分析計) にて測定した。この結果を図2に示す。

【0043】

図2から、不純物である炭素濃度が~0.6%と低いレベルにあることが確認できる。

【0044】

次に、MOS (Metal Oxide Semiconductor) 構造を用いた電気特性評価を行い、高周波C-V特性について測定を行った(図3)。この結果から、酸化ハフニウム膜 (HfO_2) の比誘電率を算出したところ22程度であり、良好な値を示した。

【0045】

最後に、本発明に係る成膜方法である上記条件による酸化ハフニウム膜 (HfO_2) と比較用サンプルの表面のSEM (Scanning Electron Microscope 走査電子顕微鏡) 観察及びAFM (Atomic Force Microscope 原子間力顕微鏡) 測定を行った(図4)。

【0046】

30万倍のSEM観察からは、酸素ラジカルの代わりに酸素ガスを用いて成膜したものと比較すると、本発明の成膜方法によって酸素ラジカルで酸化ハフニウム膜を成膜したものは、表面の起伏が小さくなって表面の平滑性が改善されていることが確認される。

【0047】

このことはAMF測定による表面の粗さが $R_a = 3\text{ nm}$ から 1 nm に減少していることから裏付けられる。

【0048】

すなわち、例えば、異種の材料の多層構造膜が形成されることが多い半導体装置では良好な界面を提供することができる。

【0049】

金属元素を含む有機原料ガスとしてハフニウム-*t*-ブトキシド(分子式 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$)に代えて、例えば、テトラ-*i*-プロポキシチタン(分子式 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(分子式 $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$)、ペンター-*i*-プロポキシタantal(分子式 $\text{Ta}[\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7]_5$)、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム(分子式 $\text{Zr}[\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7]_4$)、トリ-*sec*-ブトキシアルミニウム(分子式 $\text{Al}[\text{O}-sec-\text{C}_4\text{H}_9]_3$)の中のいずれかなどを使用し、前記と同様に本発明の成膜方法を実施して、金属酸化膜としてそれぞれ酸化チタン膜(TiO_2)、酸化ルテニウム膜(RuO_2)、酸化タantal膜(Ta_2O_3)、酸化ジルコニウム膜(ZrO_2)、酸化アルミニウム膜(Al_2O_3)などを形成した場合にも前記と同様の効果が確認された。

【0050】

図6 (a)、(b)は、金属元素を含む有機原料ガスとしてビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(分子式 $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$)を使用し、本発明による成膜方法で酸化ルテニウム膜(RuO_2)を形成した場合におけるSEM観察結果を示すものである。

【0051】

図6 (b)の酸化ルテニウム膜(RuO_2)の成膜条件は以下の通りである。

【0052】

- | | |
|---|---------------------------------|
| (1) 基板 | シリコン基板 |
| (2) 高周波電力(W) | 200 |
| (3) プラズマ生成空間に導入される酸素
ガスの流量(リットル/sec) | 8.0×10^{-3} (500 sccm) |
| (4) キャリアガスの流量(リットル/sec)
アルゴンガス | 8.0×10^{-4} (50 sccm) |
| (5) プラズマ生成空間の圧力(Pa) | 93 |
| (6) 成膜処理空間の圧力(Pa) | 50 |
| (7) 基板間距離(mm) | 40 |
| (8) シリコン基板の温度(℃) | 325 |
| (9) 隔壁板の温度(℃) | 90 |
| (10) 有機原料ガスの温度(℃) | 45~60 |

【0053】

本発明の成膜方法の効果を確認するために比較用のサンプルとして上記成膜条件のプラズマ生成空間に導入される酸素ガスの流量を同一の 8.0×10^{-3} (リットル/sec (500 sccm))にし、高周波電力の印加を停止する以外の他の条件は同一にして成膜した酸化ルテニウム膜(RuO_2)をSEM観察したものが図6 (a)である。

【0054】

図6 (a)、(b)の上側はそれぞれ面上から観察したものである。本発明の成膜方法によって成膜した図6 (b)の方が結晶サイズが均一化し、微結晶化していることが確認できる。

【0055】

図6 (a)、(b)の下側はそれぞれ断面を観察したものである。本発明の成膜方法によって成膜した図6 (b)の方が表面ラフネスが低下していることが確認できる。

【0056】

以上この発明の好ましい実施形態を説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載から把握される技術的範囲において種々の形態に変更可能である。

【0057】

【発明の効果】

以上に説明したように、この発明のCVD法による酸化金属膜の成膜方法によれば、成膜工程後の後工程として酸化工程などを行わずに済むため工程時間を短縮することができ、しかも未反応の中間生成物が膜中に取り込まれにくく、化学量論的に近い組成を持った金属酸化膜を容易に形成することができる。また、膜質的に結晶サイズが揃うと共に、微結晶化した成膜後の表面が平坦な薄膜を形成することができるので、異種の材料の多層構造膜が形成されることが多い半導体デバイス等では良好な界面を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の成膜方法に使用される薄膜形成装置の真空室内部の構造を説明する断面図。

【図2】 本発明の成膜方法で形成した酸化ハフニウム膜 (HfO_2) 中における不純物濃度をSIMS測定した結果を表す図。

【図3】 本発明の成膜方法で形成した酸化ハフニウム膜 (HfO_2) の電気特性を測定した結果を表す図。

【図4】 本発明の成膜方法で形成した酸化ハフニウム膜 (HfO_2) と、比較サンプル (O_2) ガスで成膜した酸化ハフニウム膜 (HfO_2) についてのSEM観察結果を表す図であって、(a)は比較サンプル、(b)は本発明の成膜方法で形成した酸化ハフニウム膜 (HfO_2)。

【図5】 本発明の成膜方法で形成した酸化ハフニウム膜 (HfO_2) と、

比較サンプルガス（ O_2 ）ガスで成膜した酸化ハフニウム膜（ HfO_2 ））についてのAFM観察結果を表す図であって、（a）は比較サンプル、（b）は本発明の成膜方法で形成した酸化ハフニウム膜（ HfO_2 ）。

【図6】 本発明の成膜方法で形成した酸化ルテニウム膜（ RuO_2 ）と、比較サンプルガス（ O_2 ）ガスで成膜した酸化ルテニウム膜（ RuO_2 ））についてのAFM観察結果を表す図であって、（a）は比較サンプル、（b）は本発明の成膜方法で形成した酸化ルテニウム膜（ RuO_2 ）。

【符号の説明】

6、7 熱交換材導入口（又は熱交換材排出口）

11 シリコン基板

12 真空容器

12a 上容器

12b 下容器

13 排気機構

14 隔壁板

15 プラズマ生成空間

16 成膜処理空間

17 基板保持機構

18 ヒータ

19 酸素プラズマ

23a 酸素ガス導入パイプ

20 電極

21a、21b 絶縁部材

22 導電性部材

25 貫通孔

26 拡散孔

28 原料ガス導入パイプ

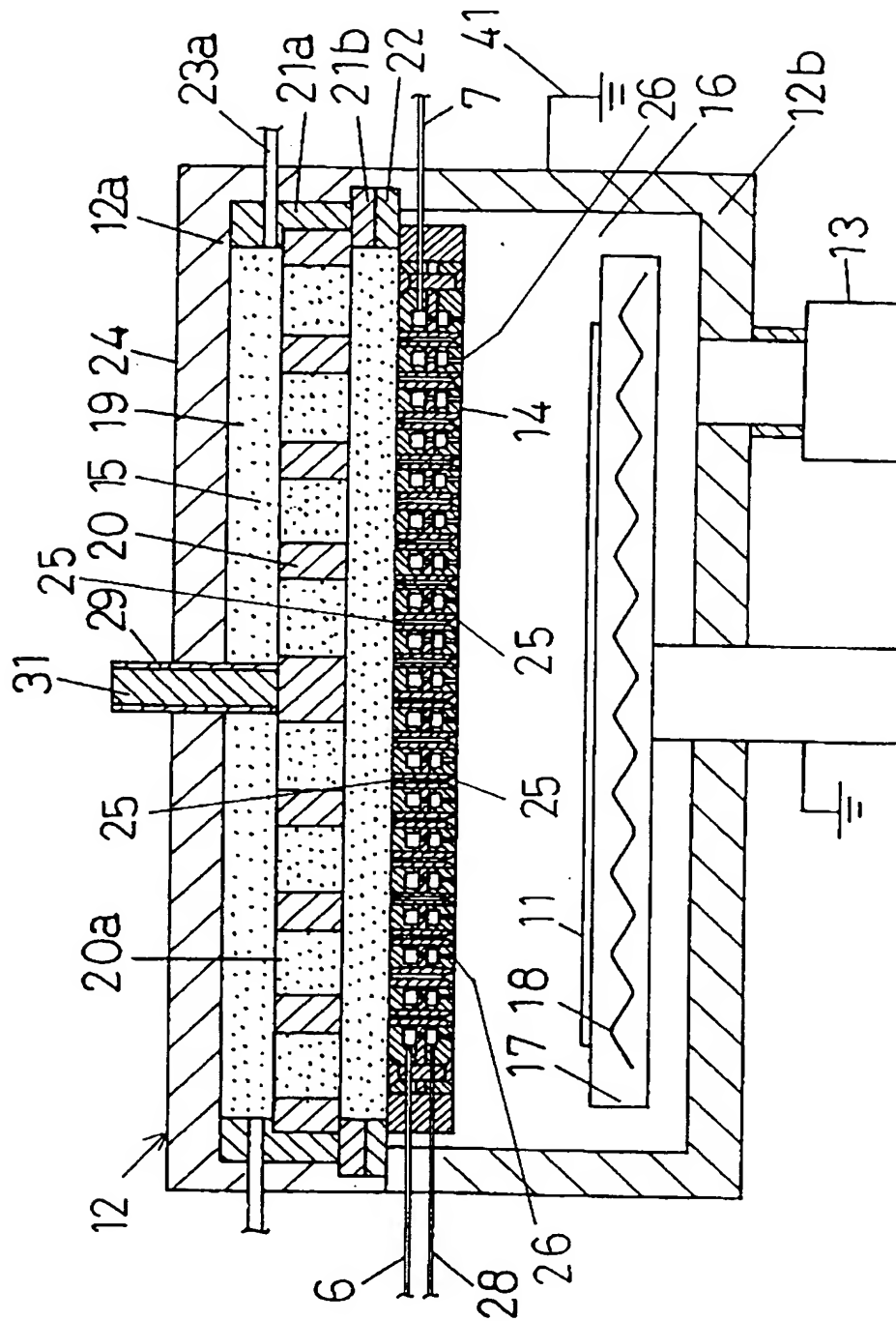
29 絶縁物

31 電力導入棒

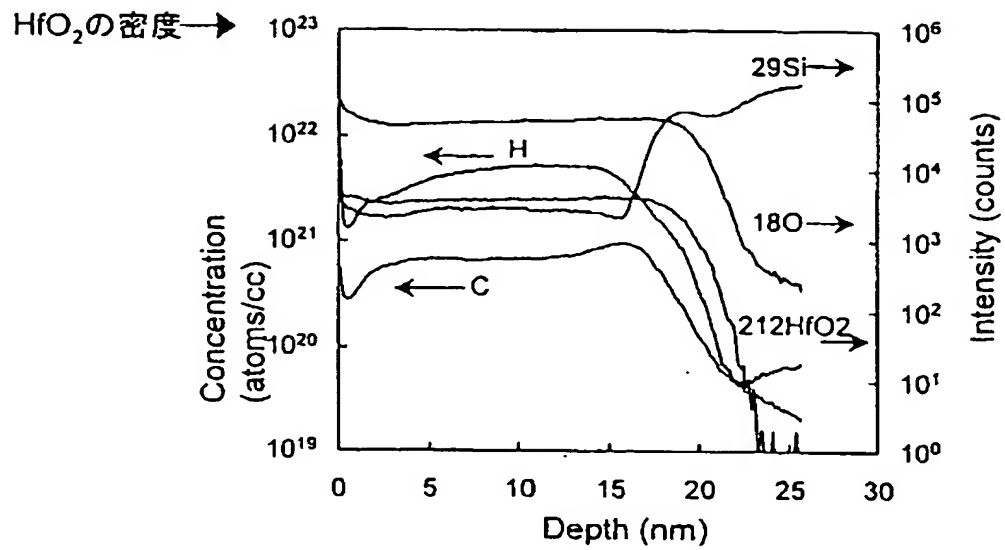
4 1 接地電位

【書類名】 図面

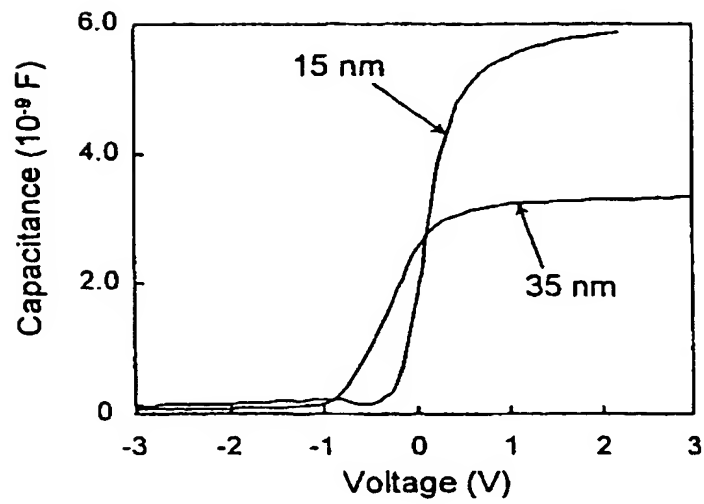
【図 1】



【図 2】



【図 3】

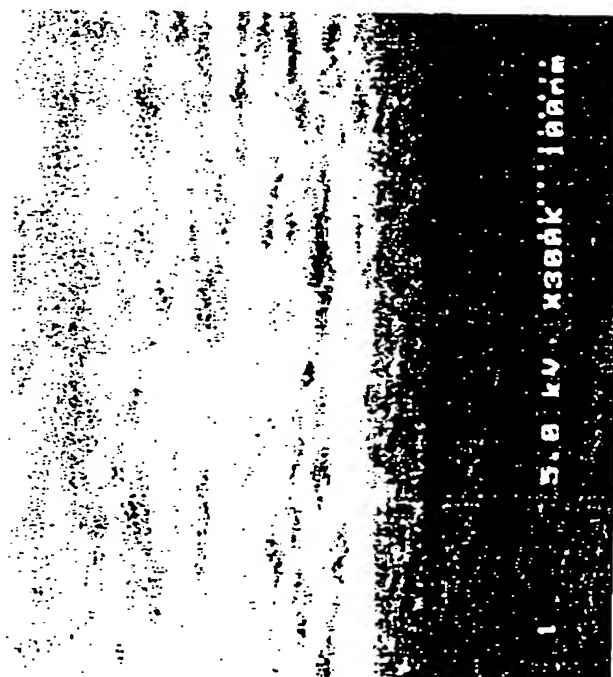


高周波C-V特性の膜厚依存性

【図4】

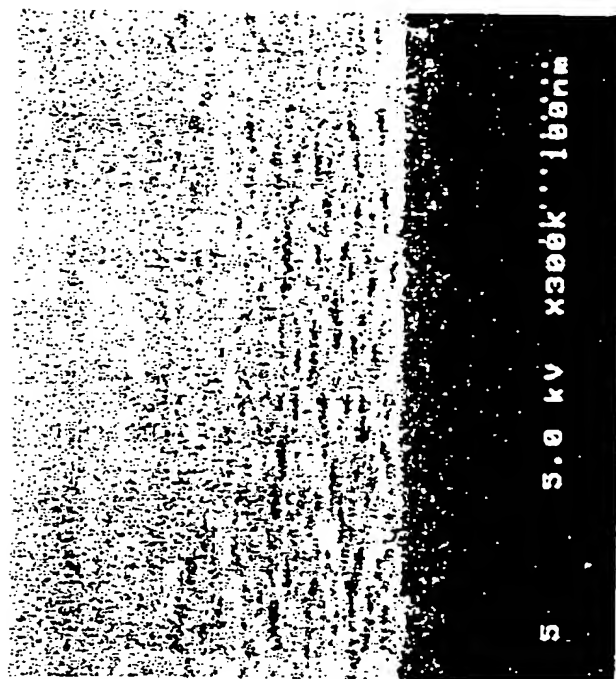
HfO₂膜 (膜厚: 28 nm) のSEM像

(a)



O₂成膜 (比較用サンプル)

(b)

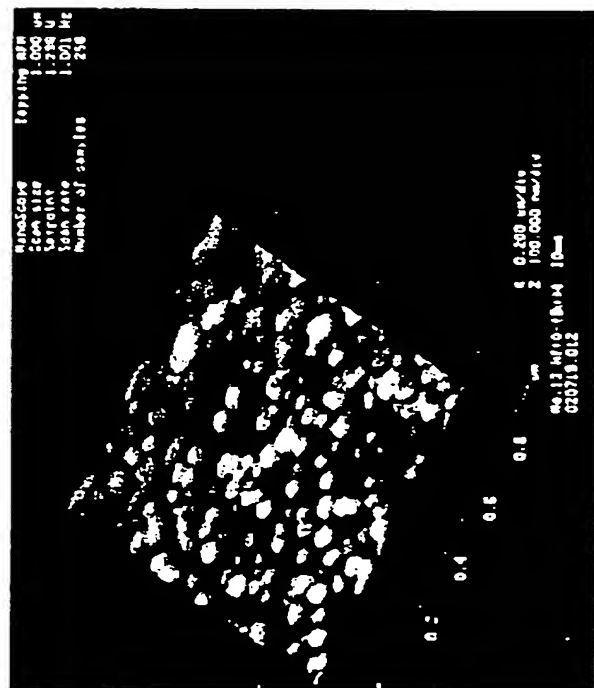


酸素ラジカル成膜

【図 5】

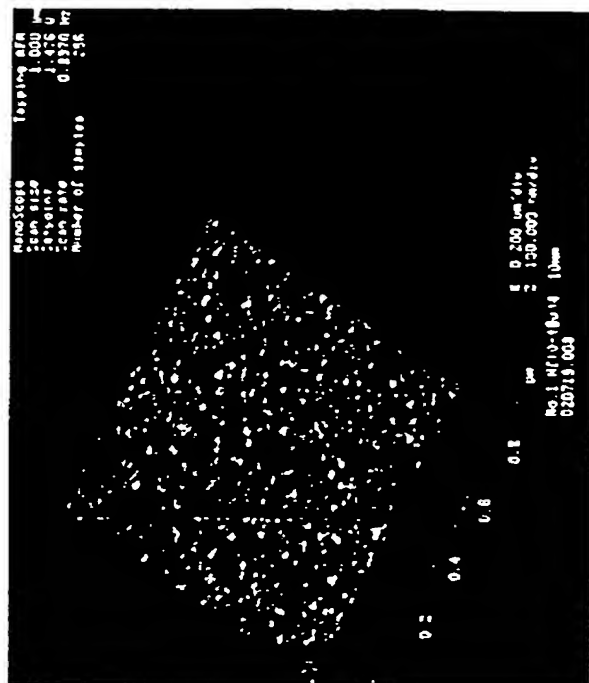
HfO₂膜(膜厚:35nm)のAFM像

(a)



O₂成膜 (比較用サンプル)

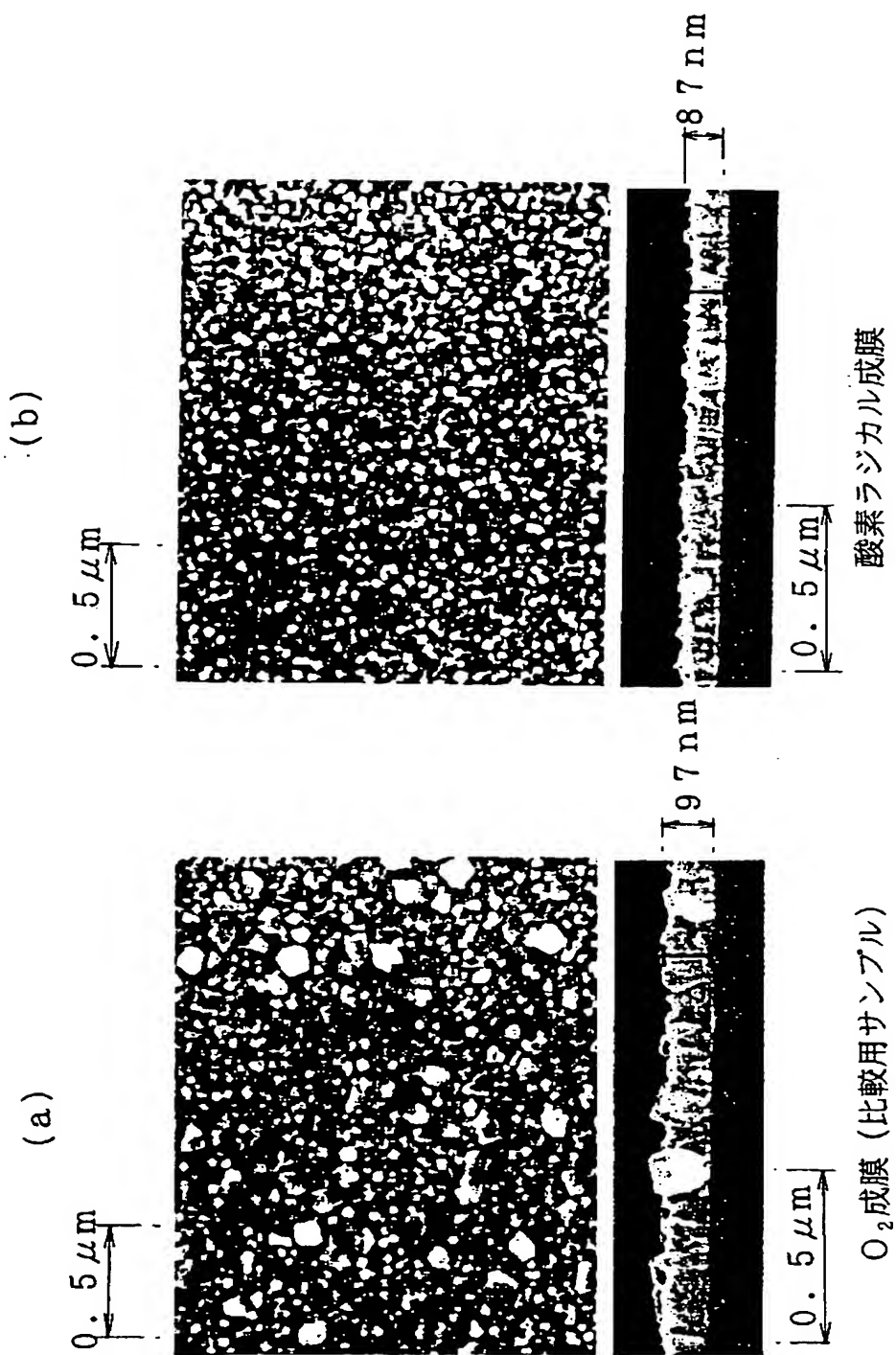
(q)



酸素ラジカル成膜

【図 6】

RuO₂ 膜の SEM 像





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成膜工程の後工程として緻密化等の膜質等の改善工程や酸化工程を行わずに、カーボン（C）等の未反応中間生成物が膜中に取り込まれにくく、化学量論（ストイキオメトリー）に近い組成を有する金属酸化膜を一回の成膜工程で作成することができ、しかも膜質的に結晶サイズが揃うと共に、微結晶化し、成膜後の表面が平坦な薄膜を形成することができる、主に半導体装置の成膜方法を提供する。

【解決手段】 真空容器内に金属元素を含む有機原料ガスと酸素ラジカルとを導入し、これらを反応させて前記真空容器内に配置されている基板表面上に金属酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法。

【選択図】 図 1

特願 2,003-085145

出願人履歴情報

識別番号 [000227294]

1. 変更年月日 1995年11月24日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住所 東京都府中市四谷5丁目8番1号
氏名 アネルバ株式会社